



PATENT

H. Ge  
7-18-01  
#2 Priority  
paper

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hidemitsu AOKI et al.

Appl. No.: 09/715,000

Group: 2811

Filed: November 20, 2000

Examiner: UNKNOWN

For: IMPROVED SEMICONDUCTOR WAFER SURFACE  
AND METHOD OF TREATING A SEMICONDUCTOR  
WAFER SURFACE

TO 2800 MAIL ROOM

JUL 15 2001

RECEIVED

LETTERAssistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Date: July 12, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	11-329324	November 19, 1999


A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 25-0120 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

YOUNG &amp; THOMPSON

By

  
Robert J. Patch, #17,355745 South 23<sup>rd</sup> Street, Suite 200  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 521-2297

Attachment



本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

浜田  
US

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月19日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第329324号

出 願 人

Applicant(s):

日本電気株式会社

RECEIVED  
JUL 16 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

2000年 8月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2000-3063888

【書類名】 特許願

【整理番号】 74112071

【提出日】 平成11年11月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 青木 秀充

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 富盛 浩昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086645

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩佐 義幸

    【電話番号】 03-3861-9711

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000435

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9001715

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体ウェハおよび半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅または銅合金が露出した半導体基板の表面に銅拡散抑止絶縁膜を成膜する前に、防食剤を添加した水溶液で防食処理することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

銅または銅合金が露出した前記半導体基板は、ダマシン法により銅または銅合金よりなる金属配線が形成された半導体基板であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記銅または銅合金を化学機械研磨（CMP）した後の洗浄工程の間に、前記防食処理を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄液で処理した直後に行うことを特徴とする請求項 1，2 または 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の際に、その洗浄液に防食剤を添加し、洗浄と同時に行うことを特徴とする請求項 1，2 または 3 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記洗浄液は、カルボン酸系洗浄液であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記防食剤は、窒素 2 個の複素四員環化合物、または窒素 3 個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の半導体装

置の製造方法。

【請求項 8】

前記複素四員環化合物はインダゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記複素五員環化合物は、ベンゾトリアゾール、*o*-トリルトリアゾール、*m*-トリルトリアゾール、*p*-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、またはジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項 7 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

前記防食剤の添加率は、1 p p m ~ 5 %であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記防食剤は、芳香族ベンゼン環を有する化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記芳香族ベンゼン環を有する化合物は、ガリック酸またはタンニン酸であることを特徴とする請求項 11 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記ガリック酸またはタンニン酸の添加率は、0.01 ~ 5 %であることを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

前記銅拡散抑止絶縁膜は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  または  $\text{SiON}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

銅または銅合金よりなる金属配線を有する半導体ウェハをダマシン法により製造する方法において、

金属をCMP処理して、前記金属配線を形成する工程と、  
前記CMP処理の後に洗浄する間に、防食剤を添加した水溶液で、前記金属配線の表面を、防食処理する工程と、  
を含むことを特徴とする半導体ウェハの製造方法。

【請求項 1 6】

前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の直後に行うことを特徴とする請求項 1 5 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 1 7】

前記防食処理は、金属汚染除去のための洗浄の際に、その洗浄液に防食剤を添加し、洗浄と同時に行うことを特徴とする請求項 1 6 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 1 8】

前記洗浄液は、カルボン酸系洗浄液であることを特徴とする請求項 1 7 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 1 9】

前記防食剤は、窒素 2 個の四員環化合物、または窒素 3 個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1 5～1 8 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 0】

前記四員環化合物はインダゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 9 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 1】

前記複素五員環化合物は、ベンゾトリアゾール、オトリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、またはジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項 1 9 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 2】

前記防食剤の添加率は、1 p p m ~ 5 %であることを特徴とする請求項 1 5 ~ 2 1 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 3】

前記防食剤は、芳香族ベンゼン環を有する化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1 5 ~ 1 8 のいずれかに記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 4】

前記芳香族ベンゼン環を有する化合物は、ガリック酸またはタンニン酸であることを特徴とする請求項 2 3 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 5】

前記ガリック酸またはタンニン酸の添加率は、0. 0 1 ~ 5 %であることを特徴とする請求項 2 4 記載の半導体ウェハの製造方法。

【請求項 2 6】

請求項 1 5 ~ 2 5 のいずれかに記載の方法により製造された半導体ウェハであって、

前記金属配線の表面に、銅と前記防食剤との化合物よりなる防食膜が形成されていることを特徴とする半導体ウェハ。

【請求項 2 7】

前記化合物は、銅とベンゾトリアゾール (B T A) の化合物である銅-B T A であることを特徴とする請求項 2 6 記載の半導体ウェハ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウェハの製造方法、特に、銅または銅合金が露出した半導体装置の洗浄工程を含む半導体ウェハの製造方法に関し、さらには、このような半導体ウェハを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体装置の金属配線の材料として、銅または銅を 8 0 % 以上含有する

銅合金（以下、Cuと記す）が用いられつつある。Cuを用いた配線は、一般に、ダマシン法により作製される。図7は、ダマシンCu配線を作製する従来の半導体装置の製造方法の工程を示す。また図8は、この製造工程における半導体ウェハの部分断面を示す。

【0003】

図8（A）に示すように、半導体基板10または図示しない層間膜上にシリコン酸化膜（以下、SiO<sub>2</sub>膜と記す）などの絶縁膜12が形成され、絶縁膜の一部に配線が形成される。配線溝の内側にTa、Ta<sub>2</sub>Nなどのバリア膜14が形成され、シード用のCu膜15がスパッタ法またはCVD法により形成され、電解メッキによりCu16が付着される。

【0004】

以上の半導体ウェハ1を洗浄装置にロードして、図7のCu-CMP工程20で、配線溝内にCuを残して、上部のCuを除去して、図8（B）に示すように、Cu配線17を形成する。

【0005】

次に、スクラブ洗浄工程22で、ブラシスクラブ等の洗浄処理によって粒子汚染を除去し、続いてスピン洗浄工程24で、カルボン酸系（シュウ酸等）の洗浄液で金属汚染を除去する。続いて、スピンリンス・乾燥工程26でリンス、乾燥して、洗浄装置からアンロードされる。

【0006】

その後、成膜工程28で、半導体ウェハの表面上に、シリコン窒化膜（以下、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜と記す）、SiONなどのCu拡散抑止絶縁膜を成膜するために、成膜装置に送られ、図8（C）に示すように、半導体ウェハ表面に、例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜18が成膜される。その後、SiO<sub>2</sub>などの層間膜19が成膜される。

【0007】

以上の製造工程では、半導体ウェハが、CMP後洗浄が終わって洗浄装置から取り出した後、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>成膜装置の真空室にロードされるまでの間、半導体ウェハは大気中に放置される。この放置時間は、成膜装置にロードされるまでの待ち時間に依存するが、実際の製造現場においては日単位で待つことが想定される



【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来の半導体装置の製造方法では、大気に曝された半導体ウェハにCu拡散抑止絶縁膜を成膜するとCu表面とCu拡散抑止絶縁膜との間の界面の密着性が劣化するという問題があった。

【0 0 0 9】

また、Cu拡散抑止絶縁膜の成膜中、またはその後の工程において、膜の応力が加わったり熱処理が施されたときに、Cu配線の表面にヒロック (h i l l l o c k) が発生することがあった。

【0 0 1 0】

前述したようなCu/Cu拡散抑止絶縁膜界面の密着不良があると、Cu配線に電流が流れたときの電流ストレスにより、CuがCu配線とCu拡散抑止絶縁膜との間の隙間に入り込み、隣りの配線との間でショートが発生し、半導体装置の信頼性を低下させるという問題を生じる。また、Cu配線表面にヒロックが発生すると、半導体装置の信頼性を低下させる。

【0 0 1 1】

本出願の発明者らは、その原因を究明したところ、次のようなことがわかった。すなわち、CMP後洗浄後、Cu拡散抑止絶縁膜の成膜前にウェハが大気に曝されると、Cu配線の表面が酸化されてCuO<sub>x</sub> (以下、CuOと記す) が形成され、これが密着性の不良の原因となっていることである。また、Cu配線の表面上にCuOが不均一に形成される、すなわち形成された箇所と形成されない箇所が分布して存在するような場合に、ヒロックが発生することがある。

【0 0 1 2】

したがって、本出願の発明者らは、Cu拡散抑止絶縁膜の成膜前に、半導体ウェハが大気に曝されても、Cu配線表面が酸化されず、したがってCu配線表面にCuOが形成されないようにすれば良いことに思い到った。

【0 0 1 3】

したがって本発明の目的は、大気に曝されても、Cu配線の表面が酸化されな

い半導体ウェハを提供することにある。

【0 0 1 4】

本発明の他の目的は、このような半導体ウェハの製造方法を提供することにある。

【0 0 1 5】

本発明のさらに他の目的は、Cu拡散防止絶縁膜との密着性不良の問題を解決した半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0 0 1 6】

本発明のさらに他の目的は、ヒロックの発生を防止した半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0 0 1 7】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体ウェハの製造方法によれば、ダマシンCu配線を形成するためのCu-CMP後の洗浄処理工程の中で、防食剤を添加した水溶液で処理することにより、Cu配線表面にCuと防食剤との化合物よりなる防食膜を形成する。この膜が存在することにより、Cu配線表面の酸化の防止を図ることができる。したがって、次工程のCu拡散抑止膜を成膜する工程の前に、半導体ウェハが大気に曝されても、Cu配線表面が酸化されないので、成膜されたCu拡散抑止絶縁膜の密着性が良好となる。また、CuO膜が形成されないので、熱処理工程によりCu配線表面にヒロックが生じることはない。

【0 0 1 8】

Cu配線からCuの拡散を抑止するためには、配線上に被覆される絶縁膜は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiO}_2$  などがある。

【0 0 1 9】

Cuの防食剤として代表的なものはベンゾトリアゾール(BTA)が知られている。BTAを半導体装置の配線形成の際に用いる技術は、特開平8-64594「配線の形成方法」、および特開平11-40526号公報「配線形成方法及び半導体装置の製造方法」に既に開示されている。これら技術は、CMPと同時に、あるいはCMP直後にBTAをCu表面に接触させて、防食の効果を上げて

いる。

【0 0 2 0】

本発明は、これら従来技術とは異なり、CMP後の洗浄処理の工程の中で、防食剤を添加した水溶液で金属配線表面を処理することを特徴としている。

【0 0 2 1】

さらに本発明者らは、防食剤として、窒素2個の四員環化合物、または窒素3個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか1種、またはこれらの2種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

【0 0 2 2】

窒素3個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素3個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット42（2，2'-[[（メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル）メチル]イミノ]ビス-エタノール）等も好適に使用される。

【0 0 2 3】

これら防食剤の添加率は、1ppm以上で効果を示すことが確認された。また、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

【0 0 2 4】

この他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01～5%とするのが好適である。

【0 0 2 5】

以上のような防食剤を添加した水溶液（防食液）による処理は、CMP後洗浄

装置の中で、連続シーケンスとして行う必要がある。というのは、例えば、金属汚染除去のためのスピン洗浄後に続いて、防食処理を行うが、この工程間に時間の不連続があると、金属表面にCuOが形成されるおそれがあるからである。

【0026】

このような問題を避けるためには、金属汚染除去のためのスピン洗浄時に、洗浄液に防食液を混合して、洗浄と防食処理を同時に施すようにしてもよい。

【0027】

【発明の実施の形態】

【0028】

【第1の実施形態】

図1は、本発明の第1の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。図7の従来の製造方法と異なる点は、防食処理工程25が付加されたことである。したがって、図1において図7と同じ工程は、同一の参照番号を付して示している。なお、この実施形態において製造される半導体装置は、図8で説明したものと同一ものとする。

【0029】

Cu-CMP工程20では、図8(A)の構造の半導体ウェハ1に形成された絶縁膜12上のCu(シードCu15、メッキCu16)とバリア膜14をCMPで研磨して除去し、Cu配線17を形成する(図8(B)参照)。なお、CMPのスラリーにBTAなどの防食剤を添加して、Cu表面が酸化されるのを防止することが知られている。

【0030】

Cu-CMP後は、半導体ウェハ表面は、研磨砥粒および研磨屑などの粒子、金属、スラリーなどが付着し、汚染されている。

【0031】

スクラブ洗浄工程22では、まず、回転するブラシに電解イオン水、溶存水素水などの洗浄液をかけながら、ブラシを移動させて、粒子汚染を除去する。

【0032】

次に、スピン洗浄工程24では、半導体ウェハを回転させながら、カルボン酸

系であるシュウ酸の 0. 0 3 % 水溶液よりなる洗浄液を 1 0 秒間吹きかけ、金属汚染すなわち表面の  $CuO$  を除去し、純水でリンスする。なお、シュウ酸の濃度は 0. 0 1 ~ 1 % 水溶液であってもよく、水溶液を吹きかける時間は 1 0 ~ 3 0 秒であってもよい。シュウ酸以外に、クエン酸等の有機酸を使用してもよい。

【 0 0 3 3 】

次に、防食処理工程 2 5 で、ウェハ表面を処理し、 $Cu$  配線 1 7 の防食を行う。防食液は、1 % の  $BT A$  を添加した  $BT A$  水溶液を用意し、半導体ウェハ 1 を回転させながら、 $BT A$  水溶液を 1 リットル／分の流量で 1 0 秒間、ウェハ表面に吹きかけ、 $Cu$  膜の防食を行った。

【 0 0 3 4 】

次のスピンリンス・乾燥工程 2 6 で、純水で 1 5 秒間リンスを行った後、乾燥させた。

【 0 0 3 5 】

さらに本発明者らは、防食剤として、窒素 2 個の複素四員環化合物、または窒素 3 個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか 1 種、またはこれらの 2 種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

【 0 0 3 6 】

窒素 3 個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素 3 個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、*o*-トリルトリアゾール、*m*-トリルトリアゾール、*p*-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット 4 2 (2, 2' - [ [ (メチル-1 H-ベンゾトリアゾール-1-イル) メチル] イミノ] ビス-エタノール) 等も好適に使用される。

【 0 0 3 7 】

これら防食剤の添加率は、1 p p m % 以上で効果を示すことが確認された。ま

た、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

## 【0038】

その他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01~5%とするのが好適である。

## 【0039】

以上のようにして得られた半導体ウェハを、数時間~数日間、大気の下に放置した後、成膜工程28で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜18をCVD法により400℃で10~15秒処理し、50nmの膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜18を成膜し、その上に、プラズマ酸化膜を400℃、70秒間処理して層間膜19を1.1 $\mu\text{m}$ 成膜した(図8(C)参照)。

## 【0040】

比較例として、上述の工程において、防食処理を行わない半導体ウェハを作製し、同様に数時間~数日間、大気の下に放置した後、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を成膜した。

## 【0041】

本実施形態による製造の過程と、比較例のための製造の過程とにおいて、化学状態解析装置の一種であるTOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy) を用いて表面を観察し、酸化膜であるCuOおよび防食膜としてのCu-BTAの生成状態を調べた。TOF-SIMSは、試料(半導体ウェハ1)の表面に1次イオンをパルス状に照射して試料表面から2次イオンを発生させ、この2次イオンの質量とイオン数を計数することで、試料表面の化学的結合を壊さずに試料表面の化学的状态を解析する装置である。

## 【0042】

Cu-BTA, CuOについては、スピンリンス・乾燥工程26の後で、かつ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 成膜工程28の前の状態のウェハを調べた。この結果を、図2~図4に示す。図2(A), (B)は、それぞれCuO, 図3は大気中に存在する有機物やイオン性物質、図4はCu-BTAについてのTOF-SIMS測定結果

である。図 2 (A), 図 4 において、縦軸は強度（イオンカウント数を任意単位 (AU) で表したもの）を、横軸は質量数を示している。

#### 【0043】

図 2 (A) は、スピンドル・乾燥（図 1 の工程 2 6）した半導体ウェハ 1 を 7 日間大気中に放置した後、TOF-SIMS により CuO 強度を測定したものである。図 2 (A) の測定結果からわかるように、本発明により防食処理（BTA 処理）した半導体ウェハは、CuO の形成が抑制されていることがわかる。また、比較例（BTA 処理なし）に示されるように、BTA が含まれるスラリーで CMP した半導体ウェハ 1 であっても、防食効果は少ないことがわかる。

#### 【0044】

図 2 (B) は、半導体ウェハ 1 をスピンドル・乾燥（図 1 の工程 2 6）した後、大気中に放置した放置日数と CuO 強度との関係を示すものである。図 2 (B) に示すように、比較例（BTA 処理なし）は、放置日数の増加とともに CuO 強度が増加し、Cu の酸化が進行しやすいことが判る。これに対して、実施例（BTA 処理あり）は、放置日数が増加しても CuO 強度の増加が緩やかであり、Cu の酸化が進行しにくいことが判る。

#### 【0045】

また、図 3 は、半導体ウェハ 1 をスピンドル・乾燥（図 1 の工程 2 6）した後、大気中に放置した放置日数と有機物強度との関係を示すものである。ここで、有機物とはクリーンルーム内の大気中に浮遊している物質であり、壁や製造装置の塗料、あるいは製造装置の可動部分に付いている潤滑剤などから発生したものと推定される。

#### 【0046】

図 3 の比較例（BTA 処理なし）に示されるように、BTA が含有されるスラリーで CMP した半導体ウェハ 1 であっても、有機物が付着しやすく、放置日数の増加とともに有機物の付着量が大幅に増加することが判る。

#### 【0047】

これに対して、実施例（BTA 処理あり）は、放置日数が増加しても有機物強度の増加が緩やかであり、半導体ウェハ 1 の製造に有害な有機物やイオン性汚染

物の付着を大幅に抑制できることが判る。

## 【0048】

図4は、スピンリンス・乾燥（図1の工程26）した半導体ウェハ1を7日間大気中に放置した後、TOF-SIMSによりCu-BTA強度を測定したものである。

## 【0049】

図4の測定結果から明らかなように、防食処理した半導体ウェハ1については、防食膜としてのCu-BTAの存在が確認できた。また、比較例（BTA処理なし）に示されるように、BTAが含まれるスラリーでCMPした半導体ウェハ1であっても、Cu-BTAの残存量は少ないことが判る。さらに、図2の結果と合わせると、CuOがCu表面に形成されていると、Cu-BTAが形成されにくいことが判る。

## 【0050】

次に、本実施形態により防食処理した半導体ウェハと、比較例として作製した前述の半導体ウェハであって、スピンリンス・乾燥工程26を行った後、1日放置後に、3日放置後に、7日放置後に $\text{Si}_3\text{N}_4$ を成膜したものについて、Cu/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面の密着性の試験を行った。この試験は、1mmピッチで柵目状にラインが入れられた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜上に粘着テープを張り付けてこれを引き剥がし、100個の柵目の中にウェハから剥がれた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の柵目の数を計数した。

## 【0051】

試験結果を、表1に示す。これから明らかなように、BTA処理なしのものについては、いずれのものについても $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の剥がれが生じ、スピンリンス・乾燥工程26を行った後、大気中に放置して $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を成膜するまでの期間が長くなればなるほど、剥がれ数が多くなり、Cu/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面の密着性が悪くなっていることがわかる。一方、BTA処理ありのものについては、7日放置後に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜上を成膜したものであっても、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の剥がれはなく、Cu/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の密着性が良好であることがわかる。

## 【0052】



【表 1】

Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面剥がれ数

		直後	1 日 放 置	3 日 放 置	7 日 放 置
シュウ酸あり	B T A 処理なし	5	1 0	1 9	4 4
	B T A 処理あり	0	0	0	0

1 0 0 個の柵目 (1 mm 角) のうち剥がれた柵目の数

【 0 0 5 3 】

表 2 に B T A 濃度と S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 膜の剥がれ数との関係を示す。密着性試験の方法は、各濃度の B T A 水溶液に半導体ウェハ 1 を 1 0 秒間浸漬した後、上述のように粘着テープに S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 膜が付着した柵目の数を計数した。表 2 に示されるように、B T A 濃度が 1 p p m ~ 1 % において、S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 膜の剥がれはなく、C u と S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 膜との密着性が良好であることがわかる。B T A 濃度は 1 % 以上でも同様な効果が得られるが、B T A は水に対して 2 ~ 5 % 以上は溶解しない。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

B T A 濃 度	剥 が れ 数
1% (10000 p p m)	0
0. 50% ( 5000 p p m)	0
0. 10% ( 1000 p p m)	0
0. 05% ( 500 p p m)	0
0. 01% ( 100 p p m)	0
0. 0050% ( 50 p p m)	0
0. 0005% ( 5 p p m)	0
0. 0001% ( 1 p p m)	0
0. 00005% ( 0. 5 p p m)	4

【 0 0 5 5 】

表 3 に、スピン洗浄（シュウ酸処理） 2 4 と防食処理（B T A 処理） 2 5 との工程有無と、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の剥がれ数との関係を試験した例を示す。試験に使用した半導体ウェハ 1 は、スピンリンス・乾燥 2 6 を行い、これを 7 日間大気中に放置した後に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を成膜したものを使用した。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

シュウ酸処理	なし	なし	あり	あり
B T A 処理	なし	あり	なし	あり
（ 7 日放置後成膜）				
剥がれ数	4 0	3 0	4 4	0

【 0 0 5 7 】

表 3 の試験結果から、金属汚染の除去（シュウ酸処理）が行われていない半導体ウェハ 1 を B T A 処理しても、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の密着性は改善できない。また、金属汚染の除去が行われた半導体ウェハ 1 であっても、B T A 処理しなければ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の密着性は改善できない。このように、防食処理 2 5 は C u 表面が清浄処理された状態、すなわち、C u O や金属汚染などを除去した後で為されないと効果がないことが判る。

【 0 0 5 8 】

また、他の防食剤として、酸化抑制効果のあるガリック酸の 1 % 水溶液を B T A 水溶液の代わりに用いて、半導体ウェハを作製し、大気中に 1 日， 3 日， 7 日放置したものについて、C u 配線のシート抵抗を測定した。比較のために、0. 1 % B T A 水溶液， 1 % B T A 水溶液で防食処理したもの、防食処理をしなかったものについて、シート抵抗の変化率を測定した。

【 0 0 5 9 】

測定結果を、図 5 に示す。未処理の半導体ウェハについては、大気中に放置する時間が長くなるに従って C u 配線のシート抵抗の変化が大きくなるが、B T A 水溶液およびガリック酸水溶液で防食処理した半導体ウェハについては、シート抵抗の変化は小さかった。このことから、B T A 水溶液およびガリック酸水溶液

はいずれも、Cu配線の腐食を阻止し、シート抵抗の劣化に効果があることがわかる。

#### 【0060】

また、BTA水溶液およびガリック酸水溶液で防食処理した半導体装置について、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜成膜、あるいはシリコン酸化膜などの層間膜成膜時に400℃で5分間の熱処理を行っても、ヒロックの発生は確認されなかった。

#### 【0061】

##### 【第2実施形態】

図6は、本発明の第2の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。第1の実施の形態と異なる点は、金属汚染を除去するスピン洗浄の際に、シュウ酸水溶液にBTAを添加することにより、図1の防食処理工程25を省略したものである。図6では、スピン洗浄（金属汚染防止処理+防食処理）工程を30で示している。その他の工程で、図1と同じ工程には、図1と同じ参照番号を付して示してある。

#### 【0062】

工程30では、例えば、0.03%のシュウ酸と、0.5%のBTAとを添加した水溶液を、半導体ウェハを回転させながら吹きかけ、その後、工程26でスピンリンスし、乾燥させた。ここで、シュウ酸はCMPで半導体ウェハ1に付着した金属汚染物および表面のCuO膜を除去する機能を有する。また、BTAは第1の実施形態と同様、防食機能を有し、BTAだけでなく、さらに本発明者らは、防食剤として、窒素2個の複素四員環化合物、または窒素3個の複素五員環もしくは六員環化合物、またはその誘導体のいずれか1種、またはこれらの2種以上の混合物よりなる防食剤が有効であることを確かめた。

#### 【0063】

複素四員環化合物の一例は、インダゾールである。

#### 【0064】

窒素3個の複素五員環化合物はトリアゾール系化合物であり、窒素3個の複素六員環化合物はトリアジン系化合物である。トリアゾール系化合物としては、前述のベンゾトリアゾール以外に、*o*-トリルトリアゾール、*m*-トリルトリアゾ

ール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。さらには、ベンゾトリアゾールの誘導体、例えば、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的には、イルガメット42 (2, 2' - [[ (メチル-1 H-ベンゾトリアゾール-1-イル) メチル] イミノ] ビス-エタノール) 等も好適に使用される。

【0065】

これら防食剤の添加率は、1 ppm%以上で効果を示すことが確認された。また、BTA等は環境上の問題と溶解度から、最大の添加率は、5%とするのが好ましい。

【0066】

この他の防食剤としては、酸化抑制剤である、芳香族ベンゼン環を有する化合物のガリック酸、タンニン酸等も用いることができる。これらの添加率は、BTAなどの防食剤と同様の考えで、0.01~5%とするのが好適である。

【0067】

本実施形態においても、第1の実施形態と同様に、Cu配線の表面上に防食膜が形成されることが確認された。また、本実施形態によれば、工程数を増やすことなく、Cu/Cu拡散抑止絶縁膜の密着性を改善することができる。

【0068】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、CuまたはCu合金よりなるダマシン金属配線の表面上にCu拡散抑止絶縁膜を成膜した半導体装置において、金属配線とCu拡散抑止絶縁膜との間の密着性を改善することができ、また、金属配線表面にヒロックが発生しないので、信頼性の良い半導体装置を提供することが可能となった。

【0069】

本発明に係る防食処理は、層間絶縁膜として低誘電率 (Low-K) 膜を使用し、このLow-K膜中にCu配線を形成する場合に重要となる。一般に、Lo

w-K膜は、 $\text{SiO}_2$  膜に比べて水分を含みやすく、従来の方法ではこの水分がCu配線に影響を及ぼし、Cu配線が酸化されやすくなる。しかし、本願発明の方法によれば、Cu配線と $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜との密着性が高いので水分が進入しにくく、さらに、Cu配線表面が防食処理されているので、水分が進入しても酸化が抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図 2】

CuO についての TOF-SIMS 測定結果を示すグラフである。

【図 3】

有機物についての TOF-SIMS 測定結果を示すグラフである。

【図 4】

Cu-BTA についての TOF-SIMS 測定結果を示すグラフである。

【図 5】

シート抵抗の測定結果を示す図である。

【図 6】

本発明の第 2 の実施形態である半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図 7】

ダマシンCu配線を作製する従来の半導体装置の製造方法の工程を示す図である。

【図 8】

製造工程における半導体ウェハの部分断面である。

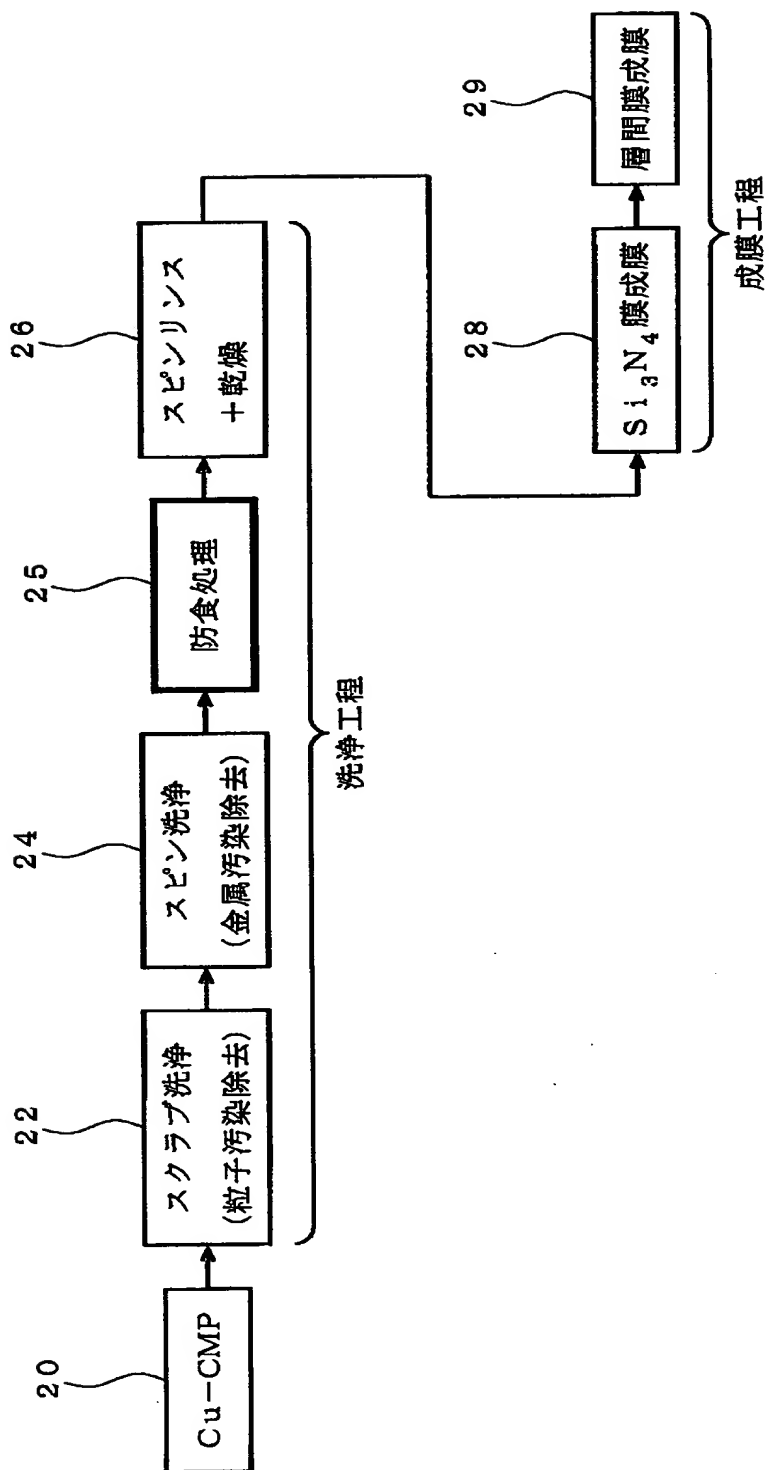
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 12 絶縁膜
- 14 バリア膜
- 15 Cu膜
- 16 メッキCu

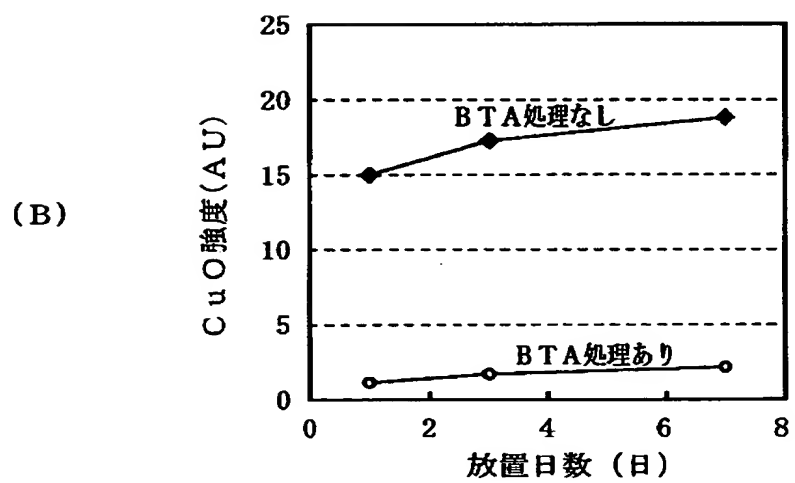
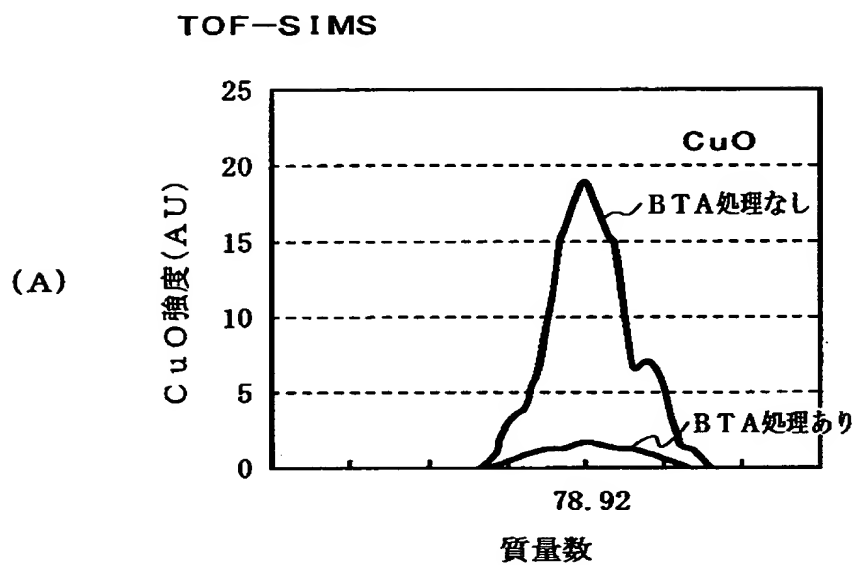
- 1 7 C u 配線
- 1 8 S i <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 膜
- 1 9 層間膜
- 2 0 C u - C M P 工程
- 2 2 スクラブ洗浄工程
- 2 4 スピン洗浄工程
- 2 6 スピンリンス・乾燥工程
- 2 8 成膜工程
- 2 9 層間膜成膜工程
- 3 0 (スピン洗浄+防食処理) 工程

【書類名】 図面

【図 1】

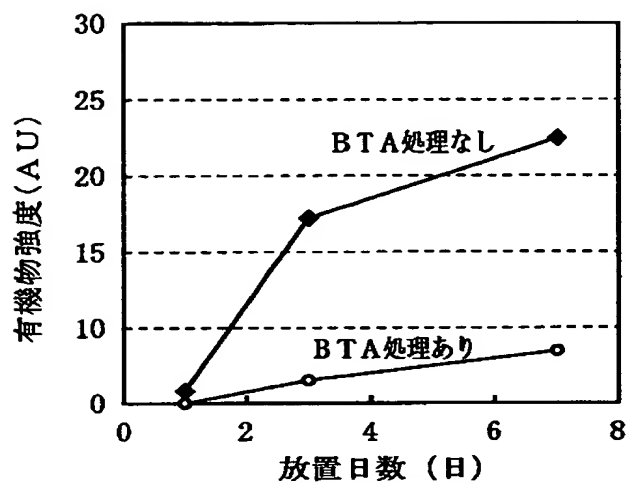


【図 2】

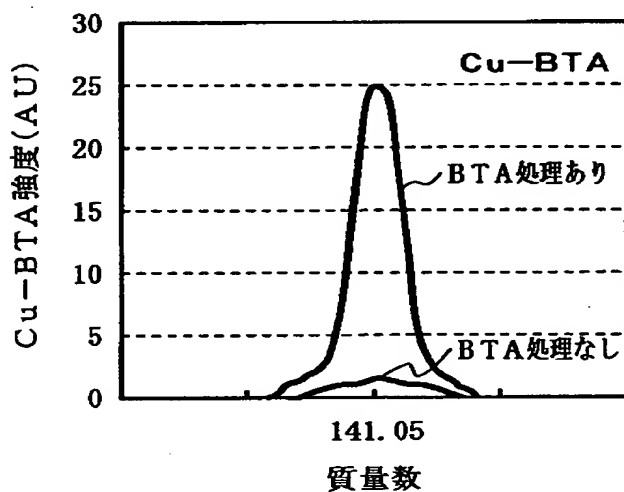




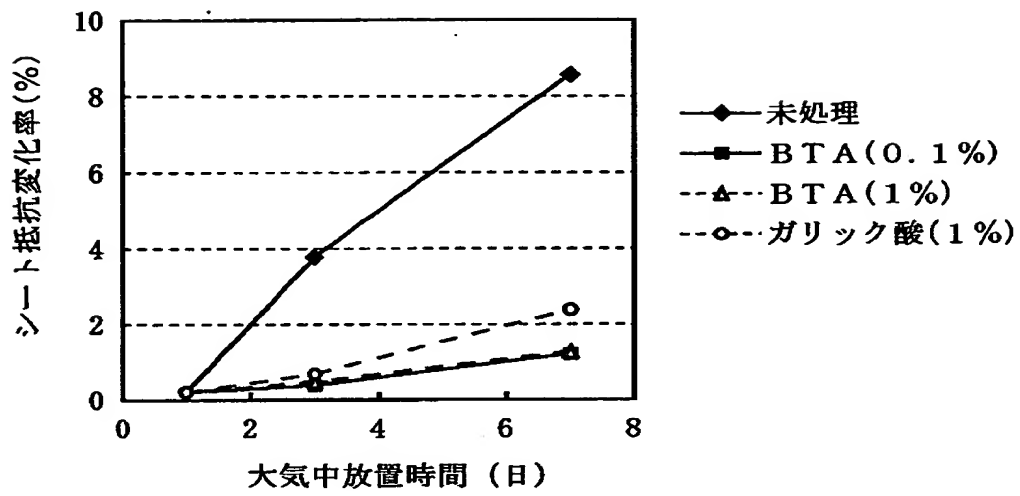
【図 3】



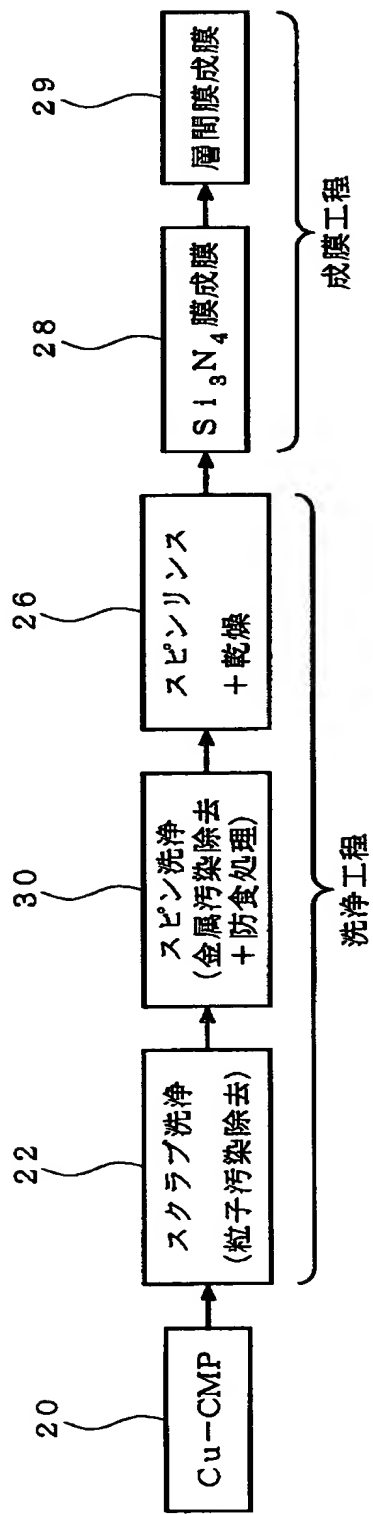
【図 4】



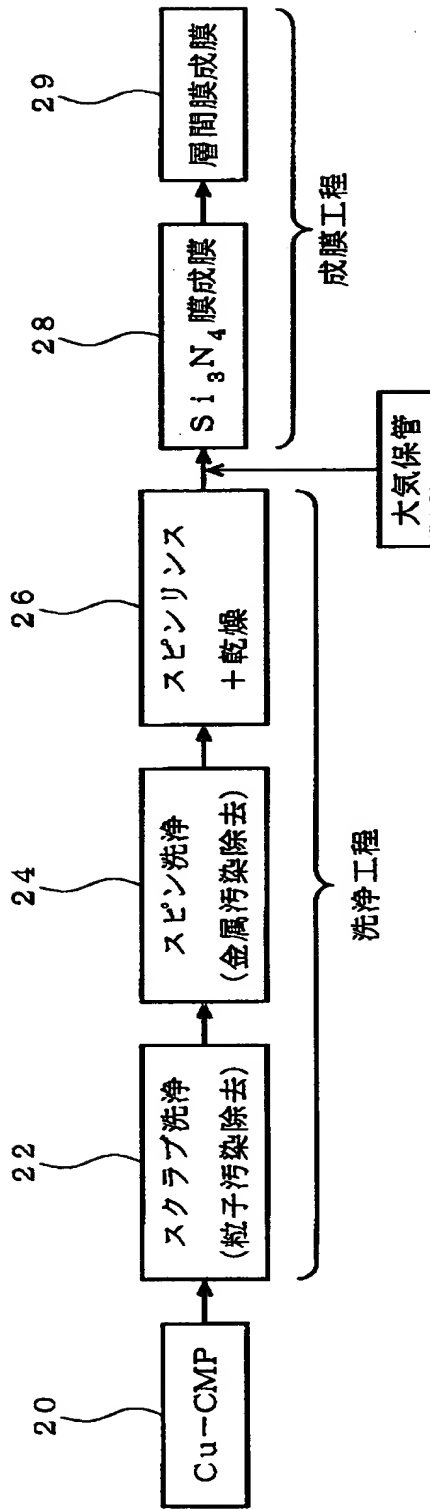
【図 5】



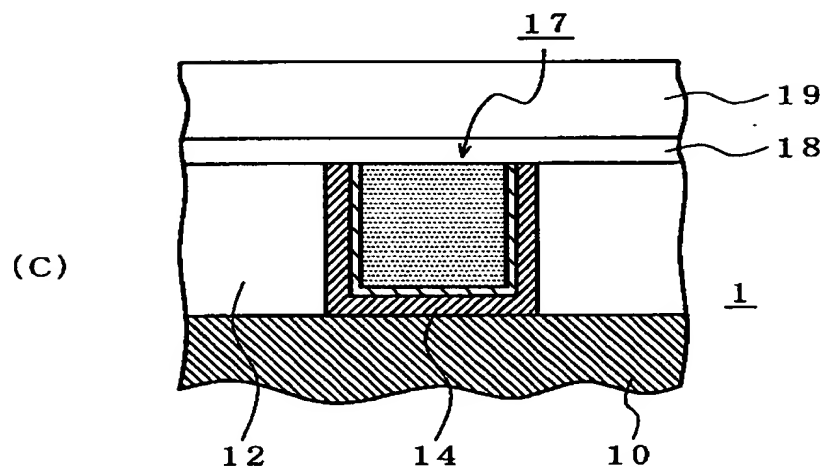
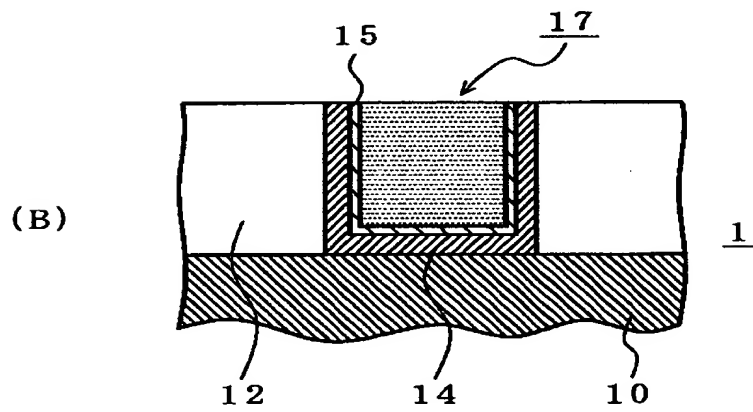
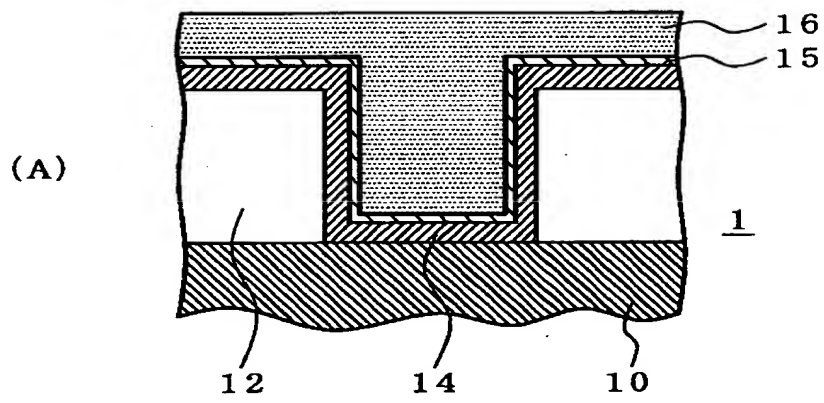
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅または銅合金よりなる金属配線と、銅拡散抑止絶縁膜との間の密着性不良の問題を解決し、かつ、ヒロックの発生を防止した半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 スピン洗浄工程 2 4 で銅表面を清浄化した後に防食処理工程 2 5 で、ウェハ表面を処理し、Cu 配線 1 7 の表面を防食処理する。防食液は、1 % の B T A を添加した B T A 水溶液を用意し、半導体ウェハを回転させながら、B T A 水溶液を 1 リットル／分の流量で 1 0 秒間、ウェハ表面に吹きかけ、Cu 膜の防食を行う。Cu 配線 1 7 の表面に Cu - B T A 化合物が防食膜として生成されるので、大気中に放置しても Cu 配線の表面が酸化されない。このため、その後 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜を成膜しても、Cu / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面の良好な密着性が得られる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社